

JP11322920A2: HIGHLY ADHESIVE POLYARYLENE ETHER

[View Images \(1 pages\)](#) | [View INPADOC only](#)

JP Japan

A2 Document Laid Open to Public Inspection

TAMURA NOBUSHI
KITA KOHEI

ASAHI CHEM IND CO LTD
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Nov. 26, 1999 / May 19, 1998

JP1998000153896

C08G 65//38; C08J 9//28;

Problem to be solved: To obtain a polyarylene ether improved in adhesion to an LSI substrate without detriment to dielectric properties, film formability, heat resistance, and low hygroscopicity inherent in a polyarylene ether by (co)polymerizing one or more phenolic monomers.

Solution: One or more phenolic monomers are (co)polymerized to obtain a polyarylene ether containing 10-80 wt.%, desirably, 20-60 wt.%, more desirably, 30-50 wt.%, based on the total polymer, component having a molecular weight of 1,000-50,000 (in terms of the polystyrene as determined by gel permeation chromatography) and comprising 50-98 wt.% 2,6-diphenylphenol repeating units of the formula and 2-50 wt.% phenolic comonomer units. A polymer solution obtained by dissolving 2-70 wt.%, desirably, 5-30 wt.% this polyarylene ether in a solvent is applied to a porous support, and the wet film is cured by heating to obtain a polyarylene ether film having a thickness of 0.1-500 μ m.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

none

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-322920

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 65/38

C 0 8 G 65/38

C 0 8 J 9/28

1 0 1

C 0 8 J 9/28

1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-153896

(22) 出願日 平成10年(1998)5月19日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 田村 信史

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 北 孝平

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 清水 猛 (外3名)

(54) 【発明の名称】 高密着性ポリアリーレンエーテル

(57) 【要約】

【課題】 半導体装置の配線層における信号伝播遅延、クロストーク等の問題解決に有効な、非晶化した低誘電率、高耐熱性、高密着性の高分子材料を提供することである。

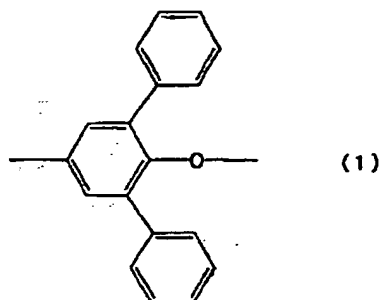
【解決手段】 1000以上50000以下の分子量の成分を全重合体中10重量%以上80重量%以下含むことを特徴とするポリアリーレンエーテル。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1000以上50000以下の分子量の成分を全重合体中10重量%以上80重量%以下含むことを特徴とするポリアリーレンエーテル。

【請求項2】 ポリアリーレンエーテルが複数の下記芳香族共重合体鎖からなる芳香族共重合体であることを特徴とする請求項1記載のポリアリーレンエーテル芳香族共重合体鎖は(A)下記式(1)：

【化1】



で表される2,6-ジフェニルフェノール繰り返し単位、及び(B)該2,6-ジフェニルフェノール単位の繰り返し中に挿入されたフェノール性モノマー単位を包含する。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載のポリアリーレンエーテルから形成される0.1〜500 μ mの膜厚を有することを特徴とする高分子被膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多層配線構造を有する半導体装置に用いられる絶縁被膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来最も一般的に用いられている多層配線構造の第一の配線導体層と第二の配線導体層の間に存在する絶縁被膜としては、化学気相成長(CVD)法等によって形成される二酸化シリコン膜が用いられている。しかし半導体デバイスの高密度化・高集積化にともない配線の微細化・多層化が進み、従来の方法で形成される多層配線構造では、配線層における信号遅延、クロストーク等が問題となってきた。これは二酸化シリコン膜の比誘電率が高いということが一因となる問題点である。そこで誘電率を低減するためにフッ素をドーピングすることも行われているが、熱安定性とのトレードオフの関係にあって低誘電率化には限界がある。

【0003】電気、電子部品用材料に用いられる重合体としては、一般に耐熱性が高いこと、誘電率が低いこと、吸水性が小さいこと、他の基材に対する密着性が高いことなどが要求され、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド系樹脂、フッ素系樹脂、ビスマレイミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂等が用いられて

いる。しかし、フェノール樹脂、エポキシ樹脂は耐熱性が低く、また誘電率も高い。ポリイミド系樹脂は耐熱性は高いが強い極性を有するために吸水性が大きく、また誘電率も高いという欠点を有する。フッ素系樹脂は誘電率及び吸水性はきわめて低いが、他の基材に対する密着性が低いという欠点を有する。近年、特に配線基板用絶縁体としてビスマレイミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂が報告されており、これらは誘電率が低いが、耐熱性に劣る。

【0004】ポリフェニレンエーテル系樹脂としてはポリ-2,6-ジメチルフェノールが工業化され、エンジニアリングプラスチックとして様々な分野において用いられており、この樹脂をベースにしたプリント基板材料などが提案されている。この樹脂は誘電率、吸水性が低く、電気、電子部品用材料として有用なものであるが、耐熱性ではポリイミドなどと比較すると十分ではない。ポリ-2,6-ジメチルフェノールが耐熱性に劣る原因としては、側鎖のメチル基が加熱により脱離しやすいためであると考えられ、そのため、さらに高い耐熱性を有するポリフェニレンエーテル系樹脂即ちポリアリーレンエーテル系樹脂としてポリ-2,6-ジフェニルフェノールが研究された。この重合体はガラス転移温度230℃、融点480℃、熱分解開始温度515℃と優れた耐熱性を持ち、電気、電子部品用材料として高いポテンシャルを有するものであることが知られている[*macromolecules* 4, 5, 643 (1971)]。しかし、この重合体は結晶性であり、加熱すると結晶化が進行する。そのため、例えば、ポリ-2,6-ジフェニルフェノールを用いて配線基盤の絶縁体層として用いる膜を形成すると、膜形成時の加熱またはこの膜を絶縁体層として用いた配線基盤使用中に生じる熱によって膜が剥がれたり、変形したり、膜にひび割れを起こす等の不利が生じる恐れがある。また、この場合、もし上記の剥がれや変形、ひび割れのような現象が発生しない場合でも、配線基盤使用中に生じる熱により膜が収縮し、これによって生じる応力により配線が切断されるなどの不利が生じる恐れがある。従ってこの重合体を実用に供するためには非晶化しなくてはならない。

【0005】結晶性重合体を非晶化する代表的な方法は共重合や化学修飾によって構造の規則性を乱すことである。ポリ-2,6-ジフェニルフェノールに関してもA. S. Hayらは*Journal of Polymer Sci, Part A, vol 31, 2015 (1993)*等で側鎖ベンゼン環に置換基を有する2,6-ジフェニルフェノールと共重合することによって非晶化できることを開示している。しかしこれらの共重合モノマーは合成に数段階を必要とし、工業的に実用化することは困難であり、また多くの共重合モノマーは脂肪族基やフッ素原子を含有するため、得られる高分子の耐熱性や他の基材に対する密着性などの要求特性を低下さ

せるものであった。

【0006】多層配線構造を持つ半導体装置を作るときには、何回も温度サイクルがかかるのが一般である。絶縁材料として温度サイクルがかかったときの耐熱性はもちろん、他の基材との密着性がきわめて重要になり、密着性が悪く膜剥がれ等の現象はあってはならない。密着性を向上させるためには、一般に接着剤を使うことがあるが、接着剤を使うことでプロセスが煩雑になる、コストが高くなる、接着剤自信の耐熱性や誘電特性等に問題が生じることがある。電気、電子部品用材料として開発されたポリアリーレンエーテル系樹脂としては、例えば特開平9-202823号公報に記載されている。この重合体はフッ素を含まない全芳香族ポリエーテルであり、高耐熱性、低誘電率、低吸水性を合わせ持つ素材であるが、LSI用基板との接着性については付着促進剤も使用できると記述されているのみで全く言及されていない。

【0007】

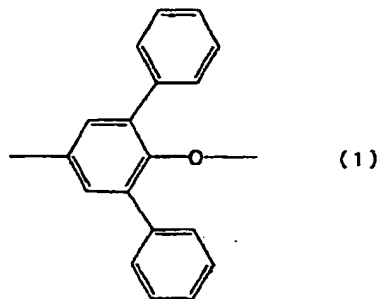
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述のような要求即ち、耐熱性、非晶性を有しかつ高密着性を示す絶縁被膜を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリアリーレンエーテルの誘電特性、薄膜形成性、耐熱性、低吸水性を損なうことなくLSI用基板と高密着性を示す条件を鋭意検討した結果、ポリアリーレンエーテルの分子量成分を制御することでこの目的を達成できることを見出し、本発明を完成するにいたった。

【0009】すなわち、本発明は、(1) 1000以上50000以下の分子量の成分を全重合体中10重量%以上80重量%以下含むことを特徴とするポリアリーレンエーテル、(2) ポリアリーレンエーテルが複数の下記芳香族共重合体鎖からなる芳香族共重合体であることを特徴とする請求項1記載のポリアリーレンエーテル芳香族共重合体鎖は下記式(1)：

【化2】



で表される(A)2,6-ジフェニルフェノール繰り返し単位、及び(B)該2,6-ジフェニルフェノール単位の繰り返し中に挿入されたフェノール性モノマー単位を包含する、(3) 請求項1、2のいずれかに記載

のポリアリーレンエーテルから形成される0.1~500 μ mの膜厚を有することを特徴とする高分子膜、を提供するものである。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)におけるポリスチレン換算分子量が1000以上50000以下の成分を全重合体中に10重量%以上80重量%以下、好ましくは20重量%以上60重量%以下、さらに好ましくは30重量%以上50重量%以下含むポリアリーレンエーテルである。1000以上50000以下の分子量の成分を10~80重量%含むポリアリーレンエーテルは、含まないポリアリーレンエーテルと比べ、LSI用Siウェハーとの密着性が飛躍的に改善される。

【0011】1000以上50000以下の分子量の成分が10重量%より少ないとLSI用Siウェハーとの密着性が著しく低下する。一方1000以上50000以下の分子量の成分を80重量%を超えて含むポリアリーレンエーテルのLSI用Siウェハーとの密着性はさらに良好であるが、重合体の機械的強度が低下することがある。1000より小さい分子量の成分は密着性改善には有効であるが、機械的強度、耐熱性等の面で低下原因となる場合がある。一方、50000より大きい分子量の成分は密着性改善にはあまり効果的でない。

【0012】1000以上50000以下の分子量の成分を10~80重量%含むポリアリーレンエーテルを得るには、ポリアリーレンエーテルの重合反応において、GPCで分子量を追跡しながら、反応時間をコントロールすれば良く、また各種分子量成分を予め分離しておいて、それらを適宜混ぜ合わせるにより容易に得ることができる。全ポリアリーレンエーテルの分子量は通常1000から3000000である。成形性等より好ましくは1000から200000である。

【0013】LSI用Siウェハーと絶縁被膜の接着性を向上させるためには一般的に接着剤が用いられる。本発明の該ポリアリーレンエーテルにも状況に応じて使用することが可能である。接着剤としては例えばトリメチルクロロシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- β -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等を挙げることができる。

【0014】本発明において用いられるポリアリーレンエーテルは、単一のあるいは複数のフェノール性モノマーから得られる重合体である。フェノール性モノマーと

しては、例えば2-フェニルフェノール、3-フェニルフェノール、4-フェニルフェノール、2,6-ジフェニルフェノール、2,3-ジフェニルフェノール、2,4-ジフェニルフェノール、フェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトール等が挙げられる。これらは単独で重合しても構わないし、必要に応じて組み合わせて重合しても構わない。また本発明の主旨を損なわない範囲内で少量の脂肪族基を含有するフェノール、例えば2,6-ジメチルフェノールや α -クレゾール等を共重合することは差し支えない。共重合系のポリアリーレンエーテルは、特開平9-202823号公報やW097/01594に記載されている。

【0015】さらに各種ポリアリーレンエーテルを混合して用いることもできる。ポリアリーレンエーテルが複数の下記芳香族共重合体鎖からなる芳香族共重合体であれば、低誘電率、耐熱性に加え、重合時の分子量のコントロールが容易、工業的に安価に製造できる、精製が容易で半導体用途で非常に重要なNa等の含有不純物量が少ない等の面で優れているので好ましい。各芳香族共重合体鎖は(A)上記式(1)で表される2,6-ジフェニルフェノール繰り返し単位、及び(B)該2,6-ジフェニルフェノール単位の繰り返し中に挿入されたフェノール性モノマー単位を包含する芳香族共重合体である。

【0016】本発明において、該フェノール性モノマー単位(B)は(i)炭素数6~18の1価の芳香族基及びハロゲン原子よりなる群より選ばれる置換基1個を有する一置換フェノールに由来するモノマー単位、(ii) α -ナフトールに由来するモノマー単位、(iii) β -ナフトールに由来するモノマー単位及び(iv)炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシル基、炭素数2~10のアルケニル基及び炭素数2~10のアルキニル基よりなる群より選ばれる少なくとも1個の脂肪族基で置換されたフェノールに由来するモノマー単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種のフェノール性モノマー単位である。

【0017】上記のモノマー単位(i)として用いることのできる一置換フェノールの具体例としては、2-フェニルフェノール、3-フェニルフェノール、4-フェニルフェノール、ナフチルフェノール、ビフェニルフェノール、フルオロフェノール及びクロロフェノール等が挙げられる。本発明において特に好ましいモノマー単位(i)は2-フェニルフェノールに由来するモノマー単位である。

【0018】上記のモノマー単位(iv)として用いることのできる少なくとも1個の脂肪族基で置換されたフェノールの例としては、2,6-ジメチルフェノール及びクレゾール等が挙げられる。本発明の芳香族共重合体は必ずしもモノマー単位(iv)を含む必要はなく、本発明の共重合体が特に高い耐熱性を有することを

要求される場合にはモノマー単位(iv)を含まないことが好ましい。本発明の芳香族共重合体がモノマー単位(iv)を含む際には、その量は上記該フェノール性モノマー単位(B)の量に対して20重量%以下である必要があり、好ましくは10重量%以下である。モノマー単位(iv)の量が20重量%を超すと、芳香族共重合体の熱分解温度が低下するという不利が生じる。本発明においては、該フェノール性モノマー単位(B)がいずれも2-フェニルフェノールに由来するモノマー単位であることが好ましい。

【0019】本発明の2,6-ジフェニルフェノール共重合体において、該2,6-ジフェニルフェノール繰り返し単位(A)の量が該2,6-ジフェニルフェノール共重合体の重量に対して50~98重量%であり、該フェノール性モノマー単位(B)の量が該2,6-ジフェニルフェノール共重合体の重量に対して2~50重量%である。[但し、上記したように、該モノマー単位(iv)の量は該フェノール性モノマー単位(B)の重量に対して20重量%以下である。]上記の2,6-ジフェニルフェノール繰り返し単位(A)の含有量は、好ましくは60~95重量%であり、さらに好ましくは70~90重量%である。2,6-ジフェニルフェノール繰り返し単位(A)の含有量が50重量%より小さいと耐熱性が十分でなく、また98重量%より大きいと十分に非晶性とならない。

【0020】本発明のポリアリーレンエーテルは通常の重合体の成形に用いられる種々の成形方法で成形することができる。射出成形、押し出し成形などで構造部品、フィルム等に成形することもできるが、適当な溶媒に本発明のポリアリーレンエーテルを溶解して高分子溶液とした後流延法、キャスト法、スピンコート法などの公知の方法で膜状に成形することにより電気、電子部品用の絶縁膜等として有利に用いることができる膜厚0.1~500 μ mのポリアリーレンエーテル膜を得ることができる。またガラスクロス、不織布などの適当な多孔質支持体上記高分子溶液を含浸してプレプリグとした後、加熱硬化して板状にしたものを配線基板用の基板として用いることもできる。

【0021】上記の本発明のポリアリーレンエーテルの溶液について以下に説明する。溶媒は本発明のポリアリーレンエーテルを溶解するものなら特に限定するものではないが、トルエン、キシレン、メシチレン、デュレン、テトラリンなどの芳香族炭化水素系；クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系；シクロヘキサノン、シクロペンタノン、アセトフェノンなどのケトン系；乳酸エチルなどのエステル系；テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソールなどのエーテル系；N-メチルピロリドン；テトラメチルウレア；アロピレングリ

【0023】本発明におけるラジカル発生剤としては一般にラジカル発生剤として知られているものを用いることができる。例えば過酸化合物としてベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、*tert*-ブチルペルオキシソブチレート、ジ-*tert*-ブチルペルオキシ-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*tert*-ブチルペルオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*tert*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*tert*-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1-ビス(*tert*-ブチルペルオキシ)シクロドデカン、*tert*-ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、*tert*-ブチルペルオキシマレイン酸、*tert*-ブチルペルオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*tert*-ブチルペルオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(m-トルイルペルオキシ)ヘキサン、*tert*-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、*tert*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシル

【００２６】本発明のラジカル発生剤の分解温度は高い方が好ましい。低い分解温度のラジカル発生剤を用いるとポットライフが短くなるばかりでなく、溶媒の乾燥時などにラジカル発生剤が急速に分解するため効果的に架橋が起こらず、また膜質も低下する。高温で分解するラジカル発生剤を用いた方が優れた特性の膜を与える理由

は明らかではないが、本発明の重合体の多くはガラス転移温度が200℃以上と高いので、重合体鎖の運動性の乏しい低温でラジカルが発生しても架橋反応を引き起こす前に失活してしまうものと考えられる。好ましくは1分間の半減期温度が150℃以上、さらに好ましくは200℃以上のラジカル発生剤が用いられる。

【0027】添加するラジカル発生剤の量は重合体に対して0.1~200重量%が好ましく、更に好ましくは1~50重量%であり、5~30重量%であることが最も好ましい。少ないと添加効果が見られず、多すぎると架橋後の膜物性にかえて悪影響を与える。ラジカル発生剤の添加方法に関しては、重合体溶液調製時に重合体とともに溶媒に溶解させるのがもっとも簡便である。このとき、密着性改良剤、レベリング剤などの作業性、膜特性を改良するための添加剤を加えることもできる。一般に電気、電子材料ではいわゆるパーティクルの混入は極力さける必要があり、前記の方法で得られた重合体、あるいは重合体とラジカル発生剤の溶液は使用前にあらかじめ0.1μm~1μm程度のフィルターでろ過しておくことが好ましい。

【0028】本発明の重合体溶液を用いてLSI多層配線の層間絶縁膜、パッシベーション膜などを得るためには、一般にスピンコート法が適用される。この際、濡れ性、密着性などを改良するために基板を表面処理しておくこともよく行われる。一度のスピンコートによって通常0.1~10μmの膜を得ることができる。もちろん膜厚を大きくしたいときには溶液中における重合体濃度を高くするか、あるいは加熱硬化後にスピンコートを繰り返せばよい。得られた膜の乾燥温度は溶媒の種類によって異なるが、一般に室温~200℃である。あまり急速に揮発させると膜表面の平滑性が悪くなる。溶媒の揮発速度を制御するためには、2段階に加熱乾燥する方法も好ましい。例えばトルエンを溶媒として用いた場合には、トルエンの沸点以下の40~80℃で予備乾燥したあとに、トルエンの沸点以上の180℃程度で完全にトルエンを揮発させる等の方法を用いることができる。

【0029】上記のようにして得られた膜を架橋する場合にはこの後、さらに加熱などの処理を行う。熱架橋を行う場合加熱温度は通常は200℃以上、好ましくは300℃以上、さらに好ましくは350℃以上である。200℃以下ではラジカル発生剤を添加していても実質的に架橋反応は進行しない。架橋条件の例としては窒素雰囲気下、350~450℃で1分~3時間程度である。加熱雰囲気中に酸素が存在する方が架橋反応速度は大きい。例えば配線材料としてアルミニウムを用いた半導体素子のバッファ膜や、半導体素子に用いる配線構造体の絶縁膜等として本発明の架橋重合体膜を用いる場合、酸素存在下で加熱すると配線材料のアルミニウムが酸化されてしまう。このように酸素存在下での加熱が好ましく

ない場合には、窒素、ヘリウムまたはアルゴン雰囲気下などの不活性雰囲気下でも実用上全く問題ない速度で架橋が進行する。

【0030】架橋前の該重合体は一般的な有機溶媒に可溶であるが、十分に架橋した重合体においては溶媒に対してほとんど溶解、膨潤することがない。またLSI用Siウエハー等への密着性も著しく向上する。この膜は必要に応じて、通常のレジストを用いてパターンニングする事は容易である。また分子量、濃度を適切に設定することにより、多孔質支持体への含浸性、微細配線パターンへの埋め込み性に優れた材料である。さらにアルミニウム、銅などの配線材料、ガラス、シリカなどのセラミックス材料への密着性にもきわめて優れている。このようにして得られる架橋薄膜はきわめて優れた耐熱性、電気特性、力学特性、低吸水性及び高密着性を持ち、LSI多層配線の層間絶縁膜、LSIパッシベーション膜、プリント基板、BGA、MCMなどの基板材料などの電気、電子材料として有利に用いることができる。

【0031】

【発明の実施の形態】以下に実施例、比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。ポリアリーレンエーテルの重量平均分子量はTOSOH社製TSK gel-G5000H、昭和電工社製GPC K-801及び昭和電工社製GPC K-803の3本のカラムを直列につないで用い、展開溶媒としてクロロホルム（流速 1ml/min）を用い、日本分光社製GPC装置を用いたゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定し、ポリスチレン換算で求めた。示差熱分析（DSC）はパーキンエルマー社製 DSC 7型示差熱分析装置を用い、窒素中で10℃/minの昇温速度で行った。

【0032】耐熱性は理学電機株式会社製 THERMO FLEX Tas-300 TG8110D型熱天秤を用いてヘリウム中で測定した。ポリアリーレン膜の等温熱重量減少及び5%重量減少に基づいて評価した。等温熱重量減少は400℃まで50℃/minの昇温速度で上げた後400℃で2時間維持した際の重量減少を測定することによって評価した。5%重量減少は50℃/minの昇温速度で400℃まで昇温し1時間維持した後、10℃/minの昇温速度で900℃まで再昇温し、再昇温の間の重量減少から評価を行った。ポリアリーレン被膜の膜厚は接触式膜厚計（スローン社製 DEKTAK II）を用いて測定した。密着性試験はスタッドプルテスト（クオード社製 Sebastian Fibe）によって評価した。

【0033】

【実施例】（実施例1）

（ポリアリーレンエーテル）酸素導入管、攪拌装置のついた500mlセパラブルフラスコに350gのトルエンを秤り取り、30g（121.8mmol）の2、6

ージフェニルフェノールと5.18g(30.43mmol)の2-フェニルフェノールを加え窒素気流下で攪拌し溶解させた。これに臭化第一銅0.5g、N、N、N'、N'-テトラメチルエチレンジアミン400 μ l及び8.72gの無水硫酸マグネシウムを加え、常圧下、60℃で液面下より酸素を導入しながら約5時間酸化カップリング重合を行った。反応終了後、反応液中の不溶分をPTFE0.5 μ mのフィルターでろ過し、メタノールで再沈殿させ高分子固形分を単離し真空乾燥した。乾燥後の収量は34g(収率98%)であり、定量的に溶媒可溶性の共重合体を得られた。ポリスチレン換算での重量平均分子量は約13万であり、3000~1700000の分子量分布を持っていた。また1000~50000の分子量成分は、全重合体中35重量%であった。得られた粗高分子34gをフラスコ中で酢酸20mlを含むTHF300mlに溶解し約1時間の加熱還流をした後にMeOHに滴下、再沈殿し固形分を回収した。得られた固形分の銅残量をICPにより測定したところ0.8ppmの残存が認められた。さらに精製するために得られた高分子34gをTHF340mlに溶解し三菱化学製陽イオン交換樹脂PK220中を流した後にMeOH中に滴下し再沈殿精製を行った。得られた固形分の銅残量をICPにより測定したところ0.1ppm以下まで除去されていた。またこの重合体をDSCで測定した結果、2,6-ジフェニルフェノールの単重合体をDSCで分析した場合に観測される240℃の結晶化ピーク、及び480℃付近の高分子の融解ピークは見られず、230℃付近にガラス転移点に由来するピークが観測された。これは、得られた重合体が非晶質の共重合体であることを示し、これにより、得られた重合体が2,6-ジフェニルフェノールと2-フェニルフェノールとの共重合体であることが確認された。得られた高分子の5%重量減少温度は540℃であり、また400℃で2時間維持した際の1時間あたりの重量減少は1.2%であった。

【0034】(架橋被膜)上記製法で得られた重合体10gと架橋剤として2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン2gをアニソール38gに溶解させ、ガラス板上にキャスト、乾燥して膜厚80 μ mの被膜を得た。この被膜を窒素中、450℃で1時間アニールした。このアニール被膜をDSCにより分析したが、500℃以下の温度でガラス転移は観測されなかった。またこのアニール被膜をN-メチルピロリドンに浸漬したが、外観上は変化なく、浸漬前後の重量減少から計算される溶出量(被膜の未架橋ポリマー含有率)は0.2%にすぎなかった。さらにアニール被膜の5%重量減少温度は553℃であり、また400℃で2時間維持した際の1時間あたりの重量減少は0.8%であることから、この架橋剤を用いることにより被膜の耐熱性、及び耐溶剤性が向上したことを確認した。

【0035】(架橋被膜の密着性)上記製法で得られた重合体10gと2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン2gをアニソール39gに溶解させ、得られた溶液をシリコン基板上に1500rpmで30秒間回転塗布した後、窒素中450℃で1時間乾燥・硬化することにより膜厚1.0 μ mの被膜を形成した。得られた薄膜は目視及び光学顕微鏡による観察では全くヒビ割れ等の欠陥が見られなかった。またこの被膜をN-メチルピロリドンに浸漬したが、外観上の変化はなく、乾燥後の膜厚も全く変化はなかった。またスタッドプルテストによるシリコン基板と架橋被膜との密着性は良好であった。

【0036】(実施例2)酸化カップリング反応時間を5.5時間とする以外は実施例1と全く同様にして重合体を製造し、同様の操作で密着性を測定した。

(実施例3)酸化カップリング反応時間を4.5時間とする以外は実施例1と全く同様にして重合体を製造し、同様の操作で密着性を測定した。

(実施例4)酸化カップリング反応時間を4.0時間とする以外は実施例1と全く同様にして重合体を製造し、同様の操作で密着性を測定した。

【0037】(比較例1)

(ポリアリーレンエーテル)実施例1(ポリアリーレンエーテル)で得られた重合体10gをトルエン180gに溶解させ、この溶液を攪拌しながらエタノール40gを徐々に加えた。上澄み液をデカンテーションで回収後、沈殿物を100gのエタノールで3回洗浄し、乾燥することで固形分を得た(11.1g, 55.5%)。この固形分のポリスチレン換算での重量平均分子量は約180000であり、5000~1700000の分子量分布を持っていた。また分子量1000~50000の成分は全重合体中5重量%であった。

【0038】(架橋被膜の密着性)上記製法で得た固形分を使う以外は実施例1(架橋被膜の密着性)と同様の方法で膜厚1.4 μ mの被膜を得た。得られた薄膜は目視及び光学顕微鏡による観察では全くヒビ割れ等の欠陥が見られなかった。またこの被膜をN-メチルピロリドンに浸漬したが、外観上の変化はなく、乾燥後の膜厚も全く変化はなかった。この架橋被膜とシリコン基板との密着性をスタッドプルテストで測定した。

【0039】(比較例2)酸化カップリング反応時間を3.5時間とする以外は実施例1と全く同様にして重合体を製造し、同様の操作で密着性を測定した。次の表1には、実施例1~4及び比較例1~2における各ポリマーの重量平均分子量、1000~50000の低分子量成分の含有量(wt%)、その架橋被膜とシリコン基板との密着性をスタッドプルテストで評価した結果及び機械的強度の相対評価を示した。なお密着性については、実施例1で評価した接着強度を便宜上1とし、これとの相対強度も併記した。

【0040】

【表1】

表1

	— Mw (万)	10 ³ ~5×10 ⁴ の 成分 (wt%)	密着性		機械的強度 の相対評価
			相対評価	相 対 値	
実施例1	13	35	○	1.0	◎
実施例2	15	10	○	0.9	◎
実施例3	11	50	○	1.1	◎
実施例4	9	75	○	1.2	○
比較例1	18	5	×	0.3	◎
比較例2	4	90	○	1.2	×

表1から明らかなように低分子量成分が10~80重量%のものは明らかにそのSiウェハーとの密着性に優れることがわかった。

【0041】

【発明の効果】本発明の分子量組成から得られる絶縁被

膜は、誘電率が低く、耐熱性が高く、さらに密着性も優れていることから半導体デバイスの信号伝播遅延、クロストーク等の問題解決に有効であるだけでなく、プロセスも簡略化できるという特徴も有し、産業上大いに有用である。